

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2004 年 11 月 18 日 (18.11.2004)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2004/099075 A1

- (51) 国際特許分類<sup>7</sup>: C01B 33/18 (74) 代理人: 小野 尚純, 外(ONO, Hisazumi et al.); 〒1050003 東京都港区西新橋 1 丁目 1 番 2 1 号日本酒造会館 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/006308
- (22) 国際出願日: 2004 年 4 月 30 日 (30.04.2004)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願2003-127846 2003 年 5 月 6 日 (06.05.2003) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社トクヤマ (TOKUYAMA CORPORATION) [JP/JP]; 〒7458648 山口県周南市御影町1番1号 Yamaguchi (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 美谷 芳雄 (MI-TANI, Yoshio) [JP/JP]; 〒7458648 山口県周南市御影町1番1号株式会社トクヤマ内 Yamaguchi (JP). 長瀬 克巳 (NAGASE, Katsumi) [JP/JP]; 〒7458648 山口県周南市御影町1番1号株式会社トクヤマ内 Yamaguchi (JP). 高 椋 敦嗣 (TAKAMUKU, Astushi) [JP/JP]; 〒7458648 山口県周南市御影町1番1号株式会社トクヤマ内 Yamaguchi (JP).
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: HYDROPHOBIC FUMED SILICA

(54) 発明の名称: 疎水性ヒュームドシリカ

(57) Abstract: A hydrophobic fumed silica which has been hydrophobized with a cyclic dimethylsiloxane, characterized by having a value of M, which indicates lipophilicity, in the range of 48 to 65, a tap bulk density of 80 to 130 g/L, excluding 80 g/L, and a value of n, which indicates dispersibility as measured in toluene, of 3.0 to 3.5. This hydrophobic fumed silica has a high bulk density although highly hydrophobic. Because of this, the powder has satisfactory handleability and can be easily mixed with a matrix, e.g., a resin, in a short time and highly dispersed in the matrix.

(57) 要約: 本発明の疎水性ヒュームドシリカは、環状ジメチルシロキサンによって疎水化処理されたヒュームドシリカであって、親油度を示すM値が48～65の範囲にあり、タッピング嵩密度が80 g/Lを超え、130 g/L以下であり、トルエン中で測定した分散性を示すn値が3.0～3.5であることを特徴とする。この疎水性ヒュームドシリカは、高い疎水性を示しながら、嵩密度が高く、これにより粉体のハンドリングが良好で樹脂等のマトリックスに容易に短時間に混合でき、しかも、該マトリックス中に高度に分散せしめることができる。

WO 2004/099075 A1

## 明細書

### 疎水性ヒュームドシリカ

#### 技術分野

本発明は、新規な疎水性ヒュームドシリカ及びその製造方法に関する。詳しくは、高い疎水性を示しながら、嵩密度が高く、これにより粉体のハンドリングが良好で樹脂等のマトリックスに容易に短時間に混合でき、しかも、該マトリックス中に高度に分散せしめることが可能な疎水性ヒュームドシリカを提供するものである。

#### 背景技術

四塩化ケイ素などのハロゲン化シランを酸水素炎中で加水分解する方法（所謂、乾式法）により得られたヒュームドシリカは、例えば、シリコーン樹脂などの樹脂や塗料等の充填材として広く使用されている。

ところが、上記のヒュームドシリカは、嵩密度が低く（後述するタッピング嵩密度が25 g/L程度）、充填材として使用する場合のハンドリングが悪いという欠点を有する。また、樹脂等のマトリックスとの親和性を高めるためにヒュームドシリカの表面を環状ジメチルシロキサン等の疎水化剤により高度に疎水化处理することも行われているが、このような疎水化处理によって得られる疎水性ヒュームドシリカは、ハンドリング性悪化の傾向が強く、取扱い時の粉立ちがひどく、また、マトリックスへの混練性も悪いものであった。

また、従来、嵩密度を高めるための処理は、ボールミルを用いて行われており、例えばボールミルを使用して疎水性ヒュームドシリカを処理することによって、疎水性ヒュームドシリカの嵩密度を高めることも行われている（先行技術A及びB参照）が知られている。

先行技術A：特開平6-87609号公報

先行技術B：特開2000-256008号公報

しかしながら、上記のようにボールミルで処理された疎水性ヒュームドシリカ

は、例えばタッピング嵩密度を180 g/L程度を上限として高めることができるが、樹脂等に対する分散性が低いという問題を有している。

### 発明の開示

従って、本発明は、高い嵩密度と疎水性を安定して有しながら、樹脂等のマトリックスへ配合した場合の分散性が極めて良好な疎水性シリカ及びその製造方法を提供することにある。

本発明者らは、上記課題を達成すべく鋭意研究を重ねた。その結果、ヒュームドシリカを疎水化处理する前に、圧密法によって圧縮して嵩密度を上昇させた後、環状ジメチルシロキサンと接触せしめて疎水化处理することにより、かかる目的の疎水性ヒュームドシリカを得ることに成功し、本発明を完成するに至った。

即ち、本発明によれば、環状ジメチルシロキサンによって疎水化处理されたヒュームドシリカであって、親油度を示すM値が48～65の範囲にあり、タッピング嵩密度が80 g/Lを超え、130 g/L以下であり、トルエン中で測定した分散性を示すn値が3.0～3.5であることを特徴とする疎水性ヒュームドシリカが提供される。

本発明の疎水性ヒュームドシリカにおいては、

(a) 窒素含有量が15 ppm以下であり、且つ、金属および金属酸化物不純物の総量が金属換算で10 ppm以下であること、

(b) 45  $\mu$ m以上の凝集粒子の含有量が200 ppm以下であること、  
が好ましい。

また、本発明によれば、ヒュームドシリカを圧密化处理して嵩を上昇せしめた後、ガス状の環状ジメチルシロキサンと接触せしめることを特徴とする疎水性ヒュームドシリカの製造方法が提供される。

上記の製造方法においては、

(c) 前記圧密化处理を、ヒュームドシリカのタッピング嵩密度が70乃至120 g/Lとなるように行うこと、

(d) 前記圧密化处理を、真空圧縮機を使用して行うこと、

(e) 前記環状ジメチルシロキサンとして、沸点が300℃以下のものを用い

ること、  
が好ましい。

尚、本明細書において、上記M値、タッピング嵩密度、n値等の物性は、実施例に記載した測定方法に従って測定した値である。

即ち、本発明は、嵩密度を高める手段として圧密化処理を用いたものであるが、このような圧密化処理によって、樹脂やシリコンオイルなどのマトリックスに対する分散性を向上させることができ、例えばトルエン中で測定したn値が3.0～3.5と高い範囲にある疎水性ヒュームドシリカを得ることができる。例えば、ボールミルによる処理では、後述する比較例4及び5に示されているように、トルエン中でのn値が低く（2.7以下）、樹脂等に対する分散性が低下してしまう。おそらく、処理に際して高剪断力が加わり、結合力が強い凝集粒子が多く生成してしまい、この結果、分散性の低下が生じるものと思われる。一方、本発明で用いる圧密化処理では、処理に際して剪断力がほとんど作用せず、前記凝集粒子の生成が極めて少ない。この結果、後述する実施例1～5に示されているように、トルエン中でのn値が高い範囲を示し、マトリックスに対する分散性を向上させることができるものと信じられる。

尚、トルエン中のn値は、樹脂やシリコンオイル等のマトリックスへの分散性を示す値であり、この値が大きいほどマトリックスへの分散性が良好であるといえる。

また、本発明では、圧密化処理を環状ジメチルシロキサンによる疎水化処理に先立って行うことも極めて重要である。一般に、疎水性ヒュームドシリカの嵩密度を高める場合には、ヒュームドシリカを疎水化処理した後に、ボールミル処理を行うのが常識であり、疎水化処理に先立ってボールミル処理が行われることはない。これは、ヒュームドシリカを疎水化処理前あるいは疎水化処理をしながらボールミル処理を行うと、粒子同士が結合や強い凝集をし、あとで樹脂中に分散させても分散性が悪いシリカとなるためである。しかるに、圧密化処理を、従来の手順に従って、ヒュームドシリカの疎水化処理後に行った場合には、嵩密度の向上には限界があり、例えば比較例2に示されているように、タッピング嵩密度

59 g/L 程度にしか向上しない。この理由は明確に解明されているわけではないが、おそらく、疎水化処理後の圧密化処理では、シリカ粒子表面に化学的に結合あるいは物理的に吸着した疎水化剤（環状ジメチルシロキサン）の分子の影響がでてくる。即ち、ヒュームドシリカの親水性表面はOH基で覆われ、粒子同士が水素結合等により適度な凝集をすることによるものであると思われる。そのために嵩上げが容易なのに対して、疎水化後は修飾した疎水化剤分子の影響で粒子同士の適度な凝集が阻害され、シリカ粒子間に存在する空気の脱気が十分に行われないため、嵩上げが困難と思われる。これに対して、本発明では、疎水化処理に先立って（即ち、脱気を阻害する疎水化処理剤が存在しない親水表面の段階で）圧密化処理を行うため、これを疎水化して得られる疎水性ヒュームドシリカのタッピング嵩密度を80 g/L よりも高い領域に上昇させることができるのである。

このように本発明によれば、種々のマトリックスに対して高い分散性を示し、しかも高い嵩密度を有し、ハンドリング性に優れた疎水性ヒュームドシリカを得ることができるのである。

#### 発明が実施しようとする最良の形態

##### （疎水性ヒュームドシリカの製造）

本発明の疎水性ヒュームドシリカは、ヒュームドシリカの嵩密度を圧密化処理によって高めた後に、環状ジメチルシロキサンを用いて疎水化処理することにより得られる。

原料として使用されるヒュームドシリカは、前述した乾式法で得られるものであり、一般に、BET比表面積が40～450 m<sup>2</sup>/g、特に80～320 m<sup>2</sup>/gの範囲にある。

疎水化処理に先立って行われる圧密化処理は、機械的剪断力を殆ど与えることなく嵩密度を高めることができる手段であり、高い機械的剪断力を与えてしまうボールミル処理と明確に区別されるものであり、具体的には、減圧（真空）圧縮法及び加圧圧縮法を挙げることができる。

減圧（真空）圧縮法は、公知の真空圧縮機を使用して実施することができる。代表的な真空圧縮機は、フィルタ状表面を有し且つ内部から真空引き可能な回転ドラムと、該ドラムに対面して配置されている絞り部材とを有している。この絞り部材は、上記ドラムの回転方向に向かってドラム表面との間隔が狭くなるような絞り面を有するものである。即ち、真空引きしながら上記のドラムを回転させ、該ドラム表面（フィルタ状表面）にヒュームドシリカを吸引により付着せしめて脱気しながら、絞り部材の絞り面とドラム表面との押圧により、嵩密度の高い粉体層をドラム表面に形成する。ドラム表面に形成されたこの粉体層を、スクレーパー等によりドラム表面から掻き落とすことにより、圧密され、嵩密度が高められたヒュームドシリカを得ることができる。尚、上記絞り部材は、ドラムと同じ構造を有する回転体であってもよい。このような構造の真空圧縮機としては、例えば、バブcock社よりバキュープレスの商品名で市販されている連続式粉体脱気装置がある。

また、加圧圧縮法による圧密化処理は、例えばヒュームドシリカが通過できない程度の通気性を有する可撓性容器を使用し、この可撓性容器内にヒュームドシリカを充填し、該可撓性容器をプレス機によって圧縮することによって行われる。

このような機械的剪断力の極めて小さな圧密化処理によって嵩密度を高めることにより、凝集粒子の生成を極力抑制することができ、分散性を向上させることができる。

さらに、上述した圧密化処理は、タッピング嵩密度が70～120 g/Lとなる程度に行われる。即ち、このときのタッピング嵩密度は、次に行われる疎水化処理により若干向上するため、その下限は70 g/Lで十分である。また、タッピング嵩密度をあまり高めると、マトリックスに対する混練性が低下するため、このときのタッピング嵩密度の上限は120 g/Lである。

本発明においては、上記圧密化処理により嵩密度を上昇せしめた後、環状ジメチルシロキサンを用いて疎水化処理が行われ、これにより目的とする疎水性シリカが得られる。

疎水化処理は、上記の圧密化処理によって嵩密度が高められたヒュームドシリカにガス状の環状ジメチルシロキサンを接触させることにより行われる。この接

触は、高い $n$ 値を与えるために、ヒュームドシリカに高剪断力が加わらない条件下で行うのがよく、例えば攪拌翼などによってヒュームドシリカを弱攪拌しながら、或いは環状ジメチルシロキサンガスもしくは窒素などの不活性ガスによりヒュームドシリカを流動させながら、ヒュームドシリカと環状ジメチルシロキサンガスを接触させることが好ましい。ボールミルなどを用いて両者を接触させると、高剪断力が加わるため、凝集粒子が生成し、後述する高い $n$ 値を与えることが困難となり、分散性の低下を生じるおそれがあるからである。また、この接触に際しては、必要により、水蒸気を共存させることもできる。

疎水化剤として使用される環状ジメチルシロキサンとしては、公知のものが特に制限なく使用できるが、特にガス化が容易な低分子量の環状ジメチルシロキサン、例えば沸点が $300^{\circ}\text{C}$ 以下のものを使用することが好ましい。特に、高い疎水性と良好な分散性を実現した疎水性ヒュームドシリカを得るためには、ヘキサメチルシクロトリシロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、デカメチルシクロペンタシロキサン等が好ましく、中でも蒸留による精製が容易なオクタメチルシクロテトラシロキサンが最も好適である。また、これらの環状ジメチルシロキサンは、ケイ素原子に結合しているメチル基の一部が、置換基を有するものであってもよいが、かかる置換基としてはアミノ基等の窒素原子を有するものは避けるべきであり、さらには、高純度のものを用いることが、疎水性ヒュームドシリカを樹脂等のマトリックスに添加した場合の着色を防止するために好ましい。

また、上記の疎水化処理にあたっては、反応促進剤を用いることも可能であるが、上記と同様に着色を防止するという見地から、アンモニアやアミン類といった窒素化合物を反応促進剤として使用することは避けるのがよい。

また、上記環状ジメチルシロキサンの使用量（表面処理量）は、親油性を示す $M$ 値が $48 \sim 65$ の範囲となるような量であればよく、使用する環状ジメチルシロキサンの種類によって異なるが、一般的には、ヒュームドシリカ $100$ 重量部当り、 $10 \sim 100$ 重量部の範囲である。

尚、疎水化処理後に、例えば処理槽に残存する未反応の環状ジメチルシロキサンを窒素等の不活性ガスで十分にパージを行った後、疎水性ヒュームドシリカを

取り出すことが好ましい。

(疎水性ヒュームドシリカ)

上記のようにして得られる本発明の疎水性ヒュームドシリカは、環状ジメチルシロキサンによって親油度を示すM値が4.8以上、好ましくは5.0～6.5に疎水化処理されている。このM値は、高いほど親油度が高く、換言すれば、疎水性が高いことを示す。このような高度な疎水性を示す本発明の疎水性ヒュームドシリカは、樹脂等のマトリックスに対して、高い親和性を示し、補強剤としての機能を十分発揮することができる。

また、本発明の疎水性ヒュームドシリカは、疎水化処理前の圧密化処理によって嵩密度が高められており、さらに、圧密化処理後の疎水化処理によって若干嵩密度が高められていることから、そのタッピング嵩密度は、80 g/Lを超え、130 g/L以下の範囲にある。即ち、タッピング嵩密度がこのような範囲にあるため、優れたハンドリング性を示し、取扱い時の粉立ちが極めて効果的に防止されると共に、マトリックス、特に、シリコーン樹脂等の樹脂への混練を極めて速やかに行うことができる。例えば、タッピング嵩密度が上記範囲よりも低いものは、取扱い時に粉立ちが多く、また、上記範囲よりもタッピング嵩密度が高いと、マトリックスへの混練性が低下してしまう。

しかも、本発明の疎水性ヒュームドシリカは、前記嵩密度が空気輸送後にも大きく低下することが無く、製造直後の嵩密度を効果的に維持することができる。因みに、吐出量100 kg/時間のダイヤフラムポンプによって輸送後の嵩戻り率(R:%)は、15%以下であるという特徴をも有する。

尚、上記嵩戻り率(R:%)は、製造直後の疎水性ヒュームドシリカのタッピング嵩密度( $d_1$ )と、前記吐出量100 kg/時間のダイヤフラムポンプによる空気輸送後のタッピング嵩密度( $d_2$ )より下記式によって求めた値である。

$$R(\%) = ((d_1 - d_2) / d_1) \times 100$$

さらに、本発明の疎水性シリカは、疎水化処理に先立って圧密化処理によって嵩密度が高められているため、高い嵩密度と高度な疎水性を有する上に、トルエン中におけるn値が3.0～3.5、特に、3.2～3.5と高い範囲にあり、



樹脂等のマトリックスに対して高い分散性を示す。例えば、疎水化処理後にボールミル処理によって嵩密度を高める従来公知の方法によっても、高い嵩密度と高度な疎水性を有する疎水性ヒュームドシリカを得ることができるが、このような従来法により得られるものは、トルエン中での $n$ 値がかなり低く、マトリックスに対する分散性が低い。即ち、嵩密度及び疎水性に加えて、 $n$ 値が高く、これにより樹脂等のマトリックスへの優れた分散性を兼ね備えた疎水性ヒュームドシリカは、上述した製造法によって得られるものであり、従来全く知られていない新規なものである。

また、上述した本発明の疎水性ヒュームドシリカは、高い機械的剪断力を与えること無く、圧密化処理及び疎水化処理されたものであるため、樹脂等のマトリックスへの混合前においても、粗大な凝集粒子が殆ど存在せず、例えば粒子径 $4.5\text{ }\mu\text{m}$ 以上の凝集粒子の含有量が、 $200\text{ ppm}$ 以下、特に、 $50\text{ ppm}$ 以下の範囲にあり、マトリックス中への混練を短時間で容易に行うことができる。これに対して、後述する比較例に示されているように、ボールミル処理で得られた疎水性ヒュームドシリカは、粒子径 $4.5\text{ }\mu\text{m}$ 以上の凝集粒子の含有量が $200\text{ ppm}$ を超えて存在しており、また、前記 $n$ 値も低いものである。そのため、かかる疎水性ヒュームドシリカを樹脂等のマトリックスと混合する場合、十分な透明性を得るためには、極めて長時間を必要とするばかりでなく、高出力の混合装置を必要とするため、作業上の不利が生じる。

また、ボールミル処理により得られる疎水性ヒュームドシリカは、処理に際して高い剪断力が加えられるため、処理装置の材質が摩耗し、不純物がヒュームドシリカ中に混入する場合がある。しかるに、本発明によって得られる疎水性ヒュームドシリカは、高剪断力が加わる処理を行うことなく得られるため、金属および金属酸化物不純物の総量を、金属元素換算で $10\text{ ppm}$ 以下、好適には $5\text{ ppm}$ 以下に抑えることができ、樹脂等へ混合して用いた場合、不純物混入で着色を誘発する懸念がなく、また、金属成分の混入を嫌う絶縁材料等の用途において好適である。

さらに本発明の疎水性ヒュームドシリカは、マトリックス中に分散させたときの着色を有効に防止するために、疎水化剤として用いる環状ジメチルシロキサン

として高純度のものを使用する等の手段を採用することにより、混入する窒素含有量を15ppm以下、好ましくは5ppm以下とすることが好ましい。

本発明の疎水性ヒュームドシリカは、シリコーン樹脂等の樹脂の充填剤として使用した場合、その高い且つ密度と親油度により混練性に優れるため、樹脂中への高充填が可能で、しかも、高い $n$ 値により樹脂の中で高分散でき、その結果、得られる樹脂組成物は無色で高い透明性を有し、且つ、高い補強性を発揮することができる。

尚、本発明の疎水性ヒュームドシリカは、上記シリコーン樹脂の充填材を始め、不飽和ポリエステル樹脂、ビニルエステル樹脂、ウレタン樹脂やエポキシ樹脂等の粘度調整剤あるいはたれ止め剤としても使用することが可能であり、前記特徴的な諸物性により、さらに種々の効果が期待される。また、本発明の疎水性ヒュームドシリカは、それ自体の流動性も優れることから、粉体塗料や消火剤等の用途をはじめとして、一般的な粉末材料の流動性付与のための添加剤として使用することも可能である。

#### 実施例

以下、本発明を更に具体的に説明するため、実施例を示すが、本発明は、これらの実施例に限定されるものではない。

尚、以下の例において、基本物性である $M$ 値、タッピング嵩密度、トルエン中における $n$ 値、比表面積、窒素含有量、凝集粒子含有量、応用物性である透明性、シリコーンオイル中における $n$ 値、混練性は、下記の方法によって測定した。

##### (1) $M$ 値

疎水性ヒュームドシリカは水には浮遊するが、メタノールには完全に懸濁する。このことを利用し、以下の方法によって測定した修飾疎水度を $M$ 値として、シリカ表面疎水基による疎水化処理の指標とした。

疎水性ヒュームドシリカ0.2gを容量250mLのビーカー中の50mLの水に添加した。メタノールをビュレットからシリカの全量が懸濁するまで滴下した。この際ビーカー内の溶液をマグネティックスターラーで常時攪拌した。疎水性シリカの全量が溶液中に懸濁された時点を終点とし、終点におけるビーカーの

液体混合物のメタノールの容量百分率をM値とした。

## (2) タッピング嵩密度

1000 mLのメスシリンダーへ800 mLの目盛りまで、ヒュームドシリカを自然落下により入れ、メスシリンダーの開口部をラップフィルムで覆った後、10 cmの高さから1秒間に1回の速度で30回タッピングを行い、次いで20分間静置し、その時の粉体層の上面を目盛から読み取り、この値（体積）と、計量器で測定したメスシリンダー内のヒュームドシリカ重量とから、タッピング嵩密度を求めた。このようにして測定されるタッピング嵩密度は、タッピングを行っている分、通常の嵩密度（自然落下嵩密度）よりも高い値となる。

## (3) トルエン中のn値

トルエン中のn値の測定は、Journal of the Ceramic Society of Japan 101 [6] 707-712 (1993)記載に準じて行った。すなわち、20 mLのトルエンをビーカーにとり、疎水性ヒュームドシリカを0.3 g加え、超音波分散（150 W、90秒）した後、700 nm、460 nmの吸光度を測定し、その吸光度を下記の式に代入し、得られた数値を分散性の指標であるn値とした。数値の大きい方が分散性は良い。

$$n \text{ 値} = 2.382 \times \ln \left[ \left( 460 \text{ nm 吸光度} \right) / \left( 700 \text{ nm 吸光度} \right) \right]$$

## (4) 比表面積

柴田理化学社製比表面積測定装置（SA-1000）を用い、窒素吸着BET 1点法により測定した。

## (5) 凝集粒子含有量

疎水性ヒュームドシリカ5 gを量り取り、メタノール50 mLで湿潤させ、その後、純水50 mLを加え疎水性ヒュームドシリカ含有の懸濁液を調製した。次いで、目開き45  $\mu\text{m}$ 、開口面積12.6  $\text{cm}^2$ の篩を用い、5 L/分で水を流しながら、上記懸濁液の全量を篩上に供給し、次いで、さらに5分間水を流し続けた後、篩上に残ったシリカを乾燥後定量し、凝集粒子含有量とした。

## (6) 窒素含有量

疎水性ヒュームドシリカを5 mgとり、微量窒素分析装置（三菱化学製、TN-10型）にて疎水性ヒュームドシリカが含有する窒素含有量を求めた。

### (7) 金属類含有量

疎水性ヒュームドシリカ 2 g を量り取り、白金皿に移し、この中にメタノール 10 mL を加える。これに濃硝酸 10 mL、フッ酸 10 mL を加えたものを加熱蒸発させ、シリカ分を完全に分解乾固する。一旦、冷却後、濃硝酸 2 mL を加え、さらに加熱溶解する。冷却後、この白金皿の内容液を 50 mL のメスフラスコに移し、純水を標線まで入れ、これを ICP 発光分光分析法（島津製作所製、ICPS-1000IV）にて金属類含有量を測定する。なお、金属類含有量は、Fe、Al、Ni、Cr、Ti について金属元素換算での含有量の総和とした。

### (8) 透明性

25℃での粘度が 3000 cSt のシリコンオイルを使用し、このシリコンオイル 170 g に、疎水性ヒュームドシリカ 3.4 g を添加し、常温において 1 分間分散及び 3 分間分散（ホモミキサー、特殊機化工業社製）させた後、25℃の恒温槽に 2 時間放置したものを真空脱気し、700 nm の吸光度を測定する。この時の吸光度により透明性を評価した。数値の小さい方が透明性は良い。

### (9) シリコンオイル中の n 値

透明性で記載した方法で調整したサンプルを、トルエン中の n 値と同様な手法にて測定し、算出した。数値の大きい方が分散性は良い。また、1 分間分散と 3 分間分散で差が小さい方が疎水性ヒュームドシリカの分散が短時間で容易に行われることを示す。

### (10) 混練性

25℃での粘度が 10,000 cSt のシリコンオイルを使用し、このシリコンオイル 36 g をラボプラストミル（東洋精機製作所製、20R200 型）のミキサー部に予め導入し、ブレードを攪拌させながら、疎水性ヒュームドシリカ 18 g を連続的に充填し、全量がオイルに混練されるまでの時間（秒）を測定した。この時間が短いほど混練性が優れることを示す。

### (11) 着色性

25℃での粘度が 1,000,000 cSt の粘度を有するシリコンガムを使用し、このシリコンガム 150 g にシリカ 60 g を添加して、2 本ロール機（井上製作所製、ロール直径 200 mm）で 15 分間練った。その後、厚さ約 7

mmのシートを作成し、着色の程度を目視判定した。表1中の判定結果は、○が無色、△がやや着色、×が着色を示す。

#### 実施例1：

ヒュームドシリカ（比表面積  $207 \text{ m}^2/\text{g}$ 、タッピング嵩密度  $25 \text{ g/L}$ ）を真空圧縮機により圧密化処理したところ、処理後の嵩密度は  $92 \text{ g/L}$  であった。

このヒュームドシリカ  $10.0 \text{ kg}$  を、内容積  $300 \text{ L}$  のミキサー中にて攪拌混合し、窒素雰囲気置換を行なった。反応温度  $290^\circ\text{C}$  において、オクタメチルシクロテトラシロキサンをガス状で、 $150 \text{ g/分}$  の供給量にて、 $20 \text{ 分}$  供給して1時間ほど疎水化処理を行なった。反応後  $40 \text{ L/分}$  の供給量にて窒素を  $25 \text{ 分}$  供給し、未反応物、反応副生物を除去した。上記により、疎水化処理されたヒュームドシリカの比表面積は  $160 \text{ m}^2/\text{g}$ 、タッピング嵩密度が  $101 \text{ g/L}$ 、M値が56あり、トルエン中におけるn値は3.4であった。上記の疎水性ヒュームドシリカの基礎物性を表1に示す。

尚、上記疎水性ヒュームドシリカの嵩戻り率（R：％）は、9％であった。

上記で得られた疎水性ヒュームドシリカをシリコンオイルに分散させたところ、容易に分散でき、外観は無色透明で、かつ混練性が良好であった。この疎水性ヒュームドシリカのシリコンオイル応用物性測定結果を表2に示した。

#### 実施例2：

実施例1と同様に圧密化処理を行なったヒュームドシリカ  $10.0 \text{ kg}$ 、内容積  $300 \text{ L}$  のミキサー中にて攪拌混合し、窒素雰囲気置換を行なった。反応温度  $280^\circ\text{C}$  において、オクタメチルシクロテトラシロキサンをガス状で、 $150 \text{ g/分}$  の供給量にて、 $15 \text{ 分}$  供給して2時間ほど疎水化処理を行なった。

反応後  $40 \text{ L/分}$  で窒素を  $25 \text{ 分}$  供給し、未反応物、反応副生物を除去した。上記により、疎水化処理されたヒュームドシリカの比表面積は  $167 \text{ m}^2/\text{g}$ 、タッピング嵩密度が  $99 \text{ g/L}$ 、M値が51であり、トルエン中におけるn値は3.3であった。上記の疎水性ヒュームドシリカの基礎物性を表1に示す。

尚、上記疎水性ヒュームドシリカの嵩戻り率（R：％）は、10％であった。

上記の疎水性ヒュームドシリカをシリコンオイルに分散させたところ、容易に分散でき、外観は無色透明で、かつ混練性が良好であった。この疎水性ヒュームドシリカのシリコンオイル応用物性測定結果を表2に示した。

#### 実施例3：

ヒュームドシリカ（比表面積  $204 \text{ m}^2/\text{g}$ 、タッピング嵩密度  $26 \text{ g/L}$ ）を真空圧縮機により圧密化処理したところ、処理後のタッピング嵩密度は  $114 \text{ g/L}$  であった。このヒュームドシリカを実施例1と同様な方法により疎水化処理した。得られた疎水性ヒュームドシリカの物性は比表面積  $159 \text{ m}^2/\text{g}$ 、タッピング嵩密度が  $126 \text{ g/L}$ 、M値55、トルエン中におけるn値は3.3であった。上記の疎水性ヒュームドシリカの基礎物性を表1に示す。

尚、上記疎水性ヒュームドシリカの嵩戻り率（R：％）は、7％であった。

上記の疎水性ヒュームドシリカをシリコンオイルに分散させたところ、容易に分散でき、外観は無色透明で、かつ混練性が良好であった。この疎水性ヒュームドシリカのシリコンオイル応用物性測定結果を表2に示した。

#### 実施例4：

実施例3と同様にして圧密化処理を行って得られたヒュームドシリカを、疎水化剤として、ヘキサメチルシクロトリシロキサン5重量部、オクタメチルシクロテトラシロキサン7.5重量部、デカメチルシクロペンタシロキサン20重量部からなる環状ジメチルシロキサン混合物を使用した以外は、実施例1と同様な方法により疎水化処理を行った。得られた疎水性ヒュームドシリカの物性は比表面積  $162 \text{ m}^2/\text{g}$ 、嵩密度が  $124 \text{ g/L}$ 、M値55、トルエン中におけるn値は3.3であった。上記の疎水性ヒュームドシリカの基礎物性を表1に示す。

尚、上記疎水性ヒュームドシリカの嵩戻り率（R：％）は、8％であった。

上記の疎水性ヒュームドシリカをシリコンオイルに分散させたところ、容易に分散でき、外観は無色透明で、かつ混練性が良好であった。この疎水性ヒュームドシリカのシリコンオイル応用物性測定結果を表2に示した。

**実施例 5 :**

ヒュームドシリカ（比表面積  $305 \text{ m}^2/\text{g}$ 、タッピング嵩密度  $25 \text{ g/L}$ ）を真空圧縮機により圧密化处理して、タッピング嵩密度  $76 \text{ g/L}$  に高め、引き続き、疎水化剤にデカメチルシクロペンタシロキサンを使用し、実施例 1 と同様な方法により疎水化处理を行った。得られた疎水性ヒュームドシリカの物性は比表面積  $225 \text{ m}^2/\text{g}$ 、タッピング嵩密度が  $87 \text{ g/L}$ 、M 値 56、トルエン中における  $n$  値は 3.4 であった。上記の疎水性ヒュームドシリカの基礎物性を表 1 に示す。

尚、上記疎水性ヒュームドシリカの嵩戻り率（ $R : \%$ ）は、10% であった。

上記の疎水性ヒュームドシリカをシリコンオイルに分散させたところ、容易に分散でき、外観は無色透明で、かつ混練性が良好であった。この疎水性ヒュームドシリカのシリコンオイル応用物性測定結果を表 2 に示した。

**比較例 1 :**

ヒュームドシリカ（比表面積  $207 \text{ m}^2/\text{g}$ 、タッピング嵩密度  $25 \text{ g/L}$ ）を圧密化处理せずにそのままの嵩で内容積  $300 \text{ L}$  のミキサーに仕込み、実施例 1 と同様な方法により疎水化处理を行った。仕込み量は  $2 \text{ Kg}$  である。得られた疎水性ヒュームドシリカの物性は比表面積  $160 \text{ m}^2/\text{g}$ 、タッピング嵩密度が  $31 \text{ g/L}$ 、M 値 58、トルエン中における  $n$  値は 3.4 であった。上記の疎水性ヒュームドシリカの基礎物性を表 1 に示す。

尚、上記疎水性ヒュームドシリカの嵩戻り率（ $R : \%$ ）は、27% であった。

上記の疎水性ヒュームドシリカをシリコンオイルに分散させたところ、外観は無色透明であったが、混練性試験に於いて 280 秒もかかり、非常に悪かった。この疎水性ヒュームドシリカのシリコンオイル応用物性測定結果を表 2 に示した。

**比較例 2 :**

比較例 1 で調製したタッピング嵩密度  $31 \text{ g/L}$  の疎水性ヒュームドシリカを

真空圧縮機により圧密化処理したが、圧密化後のタッピング嵩密度は $59\text{ g/L}$ までしか上昇しなかった。この疎水性ヒュームドシリカはM値57、トルエン中のn値は3.4であった。上記の疎水性ヒュームドシリカの基礎物性を表1に示す。

尚、上記疎水性ヒュームドシリカの嵩戻り率(R:%)は、37%であった。

また、この疎水性ヒュームドシリカのシリコンオイル応用物性測定結果を表2に示した。

#### 比較例3：

実施例1において、疎水化剤として、ポリジメチルシロキサンを使用し、これを粘度50センチストークスの液状で、 $100\text{ g/分}$ の供給量にて20分供給して疎水化処理を行った以外は、実施例1と同様な方法によりヒュームドシリカを圧密処理後、疎水化処理を行った。上記により、疎水化処理されたヒュームドシリカの比表面積は $100\text{ m}^2/\text{g}$ 、タッピング嵩密度が $111\text{ g/L}$ 、M値が63であり、トルエン中におけるn値は2.9であった。上記の疎水性ヒュームドシリカの基礎物性を表1に示す。

上記の疎水性ヒュームドシリカをシリコンオイルに分散させたところ、混練性が良好であったが、外観はやや白濁した。この疎水性ヒュームドシリカのシリコンオイル応用物性測定結果を表2に示した。

#### 比較例4：

実施例1で示した嵩密度 $25\text{ g/L}$ のヒュームドシリカを容積7リットルのボールミル(φ10アルミナ製ボール、ボール充填率30%)で処理し、処理後の嵩密度を $91\text{ g/L}$ とした。このヒュームドシリカ $100\text{ g}$ を2Lのミキサーで攪拌混合し、窒素雰囲気中に置換を行なった。反応温度 $290^\circ\text{C}$ において、オクタメチルシクロテトラシロキサンを $10\text{ g/分}$ で3分供給して1時間ほど疎水化処理を行なった。反応後 $0.8\text{ L/分}$ で窒素を25分供給し、未反応物、反応副生物を除去した。

得られた疎水性ヒュームドシリカは、比表面積 $160\text{ m}^2/\text{g}$ 、タッピング嵩



密度が  $9.7 \text{ g/L}$ 、M値 5.3、トルエン中における  $n$  値は 2.5 であった。上記の疎水性ヒュームドシリカの基礎物性を表 1 に示す。

尚、上記疎水性ヒュームドシリカの嵩戻り率（R：％）は、5％であった。

上記の疎水性ヒュームドシリカをシリコンオイルに分散させたところ、混練性が良好であったが、分散は容易ではなく、外観は白濁のみならずやや黄色に着色した。この疎水性ヒュームドシリカのシリコンオイル応用物性測定結果を表 2 に示した。

#### 比較例 5

比較例 1 で調製したタッピング嵩密度  $3.1 \text{ g/L}$  の疎水性ヒュームドシリカを比較例 4 で示したボールミルを用いて処理し、嵩密度を上昇せしめた。得られた疎水性シリカは、比表面積  $153 \text{ m}^2/\text{g}$ 、タッピング嵩密度が  $12.4 \text{ g/L}$ 、M値 5.5、トルエン中における  $n$  値は 2.7 であった。

尚、上記疎水性ヒュームドシリカの嵩戻り率（R：％）は、6％であった。

上記の疎水性ヒュームドシリカをシリコンオイルに分散させたところ、混練性が良好であったが、外観は白濁し、且つ黄色に着色した。この疎水性ヒュームドシリカのシリコンオイル応用物性測定結果を表 2 に示した。

表 1

	疎水性ヒュームドシリカ 製造条件			疎水性ヒュームドシリカ基礎物性					
	圧 密 機	疎水化処理 前の嵩密度	疎水化剤	疎水化 処理後の 嵩密度	トルエ ン中の n 値	M 値	凝集 粒子 含有量	窒素含 有量	金属含 有量
		g / L		g / L		vol%	ppm	ppm	ppm
実施例 1	真 空 圧 縮 機	9 2	D 4	1 0 1	3. 4	5 6	0	< 2	< 2
実施例 2		9 2	D 4	9 9	3. 3	5 1	0	< 2	< 2
実施例 3		1 1 4	D 4	1 2 6	3. 3	5 5	4	< 2	< 2
実施例 4		1 1 4	D 4 混合物	1 2 4	3. 3	5 5	4	< 2	< 2
実施例 5		7 6	D 5	8 7	3. 4	5 6	0	< 2	< 2
比較例 1	なし	2 5	D 4	3 1	3. 4	5 8	0	< 2	< 2
比較例 2	真 空 圧 縮 機	—	D 4	※ 5 9	3. 4	5 7	4 0	< 2	< 2
比較例 3		9 2	シリコーン オイル	1 1 1	2. 9	6 3	2 0	< 2	< 2
比較例 4	ボ ー ル ミ ル	9 1	D 4	9 7	2. 7	5 3	2 3 0 0	< 2	3 3
比較例 5		—	D 4	* 1 2 4	2. 5	5 5	8 0 0	< 2	4 7

D 4 : オクタメチルシクロテトラシロキサン

D 5 : デカメチルシクロペンタシロキサン

D 4 混合物 : ヘキサメチルシクロトリシロキサン 5 重量部、オクタメチルシクロテトラシロキサン 7 5 重量部、デカメチルシクロペンタシロキサン 2 0 重量部からなる環状ジメチルシロキサン混合物

※ 疎水化物 (3 1 g/L) の物について嵩密度を向上させる処理した結果を示す。

尚、表 1 中、嵩密度は、タッピング嵩密度を意味する。

表 2

	シリコーン応用物性測定					
	透 明 性		シリコーンオイル中の n 値		混練性	色
	1 分間分散	3 分間分散	1 分間分散	3 分間分散	秒	
実施例 1	0. 1 2	0. 1 1	2. 4	2. 5	5 7	○
実施例 2	0. 1 3	0. 1 2	2. 4	2. 5	5 9	○
実施例 3	0. 1 4	0. 1 3	2. 3	2. 4	4 7	○
実施例 4	0. 1 4	0. 1 3	2. 3	2. 4	4 9	○
実施例 5	0. 1 0	0. 0 9	2. 5	2. 6	7 8	○
比較例 1	0. 1 2	0. 1 1	2. 4	2. 5	2 8 0	○
比較例 2	0. 1 2	0. 1 1	2. 3	2. 5	1 7 3	○
比較例 3	0. 2 1	0. 1 7	1. 9	2. 1	5 2	○
比較例 4	0. 3 0	0. 2 2	1. 5	1. 9	6 1	△
比較例 5	0. 3 9	0. 2 6	1. 3	1. 7	5 1	×

## 請求の範囲

(1) 環状ジメチルシロキサンによって疎水化处理されたヒュームドシリカであって、親油度を示すM値が48～65の範囲にあり、タッピング嵩密度が80 g/Lを超え、130 g/L以下であり、トルエン中で測定した分散性を示すn値が

3.0～3.5であることを特徴とする疎水性ヒュームドシリカ。

(2) 窒素含有量が15 ppm以下であり、且つ、金属および金属酸化物不純物の総量が金属換算で10 ppm以下である請求の範囲1に記載の疎水性ヒュームドシリカ。

(3) 45  $\mu\text{m}$  以上の凝集粒子の含有量が200 ppm以下である請求の範囲1に記載の疎水性ヒュームドシリカ。

(4) ヒュームドシリカを圧密化处理して嵩を上昇せしめた後、ガス状の環状ジメチルシロキサンと接触せしめることを特徴とする疎水性ヒュームドシリカの製造方法。

(5) 前記圧密化处理を、ヒュームドシリカのタッピング嵩密度が70乃至120 g/Lとなるように行う請求の範囲4に記載の疎水性ヒュームドシリカの製造方法。

(6) 前記圧密化处理を、真空圧縮機を使用して行う請求の範囲4に記載の疎水性ヒュームドシリカの製造方法。

(7) 前記環状ジメチルシロキサンとして、沸点が300℃以下のものを用いる請求の範囲4に記載の疎水性ヒュームドシリカの製造方法。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/006308

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C01B33/18

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C01B33/00-33/193

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JSTPlus (JOIS)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2000-256008 A (Tokuyama Corp.), 19 September, 2000 (19.09.00), Par. Nos. [0005], [0023] (Family: none)	1-7
Y	JP 63-225518 A (Degussa AG.), 20 September, 1988 (20.09.88), Claims & US 4877595 A Claims & EP 280851 A1	1-7

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
04 August, 2004 (04.08.04)

Date of mailing of the international search report  
24 August, 2004 (24.08.04)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

<b>A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))</b> Int. Cl <sup>7</sup> C01B33/18			
<b>B. 調査を行った分野</b> 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl <sup>7</sup> C01B33/00-33/193			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2004年 日本国登録実用新案公報 1994-2004年 日本国実用新案登録公報 1996-2004年			
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語) JSTPlus (JOIS)			
<b>C. 関連すると認められる文献</b>			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号	
Y	JP 2000-256008 A (株式会社トクヤマ) 2000. 09. 19, 【0005】, 【0023】 (ファミリーなし)	1-7	
Y	JP 63-225518 A (デグツサ・アクチエンゲゼルシヤ フト) 1988. 09. 20, 請求項 &US 4877595 A, 請求項 &EP 280851 A1	1-7	
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。			
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願		の日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献	
国際調査を完了した日 04. 08. 2004		国際調査報告の発送日 24. 8. 2004	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 廣野 知子	4G 3129
		電話番号 03-3581-1101 内線 3416	